

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34584

(P 2 0 0 3 - 3 4 5 8 4 A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003. 2. 7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C04B 35/626		C04B 35/00	A 4G001
35/584			B 4G030
35/628		35/58	L
		102	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願2001-222813 (P 2001-222813)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年7月24日 (2001. 7. 24)	(72) 発明者	吉村 雅司 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素系複合粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温から中低温域で優れた機械的特性を有すると共に低い摩擦係数を有する耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系焼結体を製造するに適した複合粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一次粒子の平均粒径がいずれも30 nm以下の窒化ケイ素、チタン系化合物とグラファイト及び／又はカーボンからなり、これらの粒子の表面を覆っている少なくともチタン及び／又はケイ素及び一部カーボンのアモルファス相を含む相とからなる二次複合粒子粉末である窒化ケイ素系複合粉末、及び窒化ケイ素粉末、金属チタン粉末及びグラファイト粉末あるいはカーボン粉末を窒素雰囲気中、室温～250℃の温度において、10～300 Gの加速度で混合粉碎することを特徴とする窒化ケイ素系複合粉末の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子の平均粒径がいずれも 30 nm 以下の窒化ケイ素、チタン系化合物とグラファイト及び／又はカーボンからなり、これらの粒子の表面を覆っている少なくともアモルファスを含む相とからなる二次複合粒子粉末であることを特徴とする窒化ケイ素系複合粉末。

【請求項 2】 アモルファス相はチタン及び／又はケイ素及び一部カーボンである請求項 1 記載の窒化ケイ素系複合粉末。

【請求項 3】 チタン系化合物が、窒化チタン、炭窒化チタン、炭化チタンのうち少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の窒化ケイ素系複合粉末。

【請求項 4】 窒化ケイ素粉末、金属チタン粉末及びグラファイト粉末及び／又はカーボン粉末を窒素雰囲気中、室温～250℃の温度において、10～300 G の加速度で混合粉碎することを特徴とする窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【請求項 5】 窒素雰囲気圧力が 0.05 MPa～1.0 MPa である請求項 4 記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【請求項 6】 金属チタン粉末の添加量が全体の 5～60 重量％である請求項 4 記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【請求項 7】 グラファイトあるいはカーボン粉末の添加量が全体の重量の 0.5～20 重量％である請求項 4 記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【請求項 8】 混合時間が 0.5 時間～50 時間である請求項 4 記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【請求項 9】 混合粉碎を遊星ボールミル又はアトライターで行う請求項 4 記載の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種機械部材や切削工具、摺動部材等を使用される高耐摩耗・低摩擦の構造用セラミック材料として、室温から中低温域で優れた機械的特性並びに低い摩擦係数を有する窒化ケイ素系焼結体の原料複合粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化ケイ素 (Si₃N₄) は強度、靱性、耐食性、耐酸化性、耐熱衝撃性において優れた材料であるために、切削工具やガスタービン、軸受等に幅広く使用されている。さらに最近では、エンジン部品などの構造材料にも使用する研究が進められ、耐摩耗性、硬度など要求される性能レベルが苛酷になりつつある。

【0003】 例えば、高い耐摩耗性が要求されている特定の自動車部品や塑性加工用の工具に窒化ケイ素系複合材料を用いる場合には、超硬合金 (WC からなる硬質粒

子と Co 等の結合相とからなるサーメット材料) やハイスのような従来の材料に比べ顕著に高い耐摩耗性が要求されている。

【0004】 しかしながら、窒化珪素系の複合材料は、これらの材料に比べ高価であるとともに、摩耗特性は、その価格レベルに見合うだけの満足したレベルにはないのが現状である。

【0005】 なお、「窒化ケイ素系」とは、主結晶相として窒化ケイ素 (Si₃N₄) 及び／又はサイアロンを含むセラミックスを指す。また「窒化ケイ素系の複合材料」とは、窒化ケイ素系セラミックスを主結晶とするマトリックス中に、それとは異なった成分を分散複合させた材料をいう。

【0006】 このような窒化ケイ素系材料においては、その特性をより一層向上させるために様々な研究が行われている。例えば、特開平 11-139882 号公報並びに特開平 11-139874 号公報には、窒化ケイ素粉末と金属チタン粉末とを窒素雰囲気中にて高加速度で混合することにより、微細な窒化ケイ素粒子と窒化チタン粒子とからなる複合粉末が得られ、この複合粉末を用いることにより、窒化チタン粒子が窒化ケイ素の粒成長を抑制し、微細な結晶構造で高強度の窒化ケイ素焼結体を製造できることが報告されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の窒化ケイ素焼結体は高強度を示すものの、機械構造用材料としての摩擦に関する特性、特に現在の省エネルギー化の傾向に関して最も期待されている無潤滑下での摩擦を低下させることについては未だ研究されていなかった。

【0008】 一方、低摩擦係数を有するセラミック材料を作製するために一般的に行われる手法としては、窒化ホウ素、硫化モリブデン、グラファイト等の固体潤滑材を材料中に分散させる手法がよく知られている。しかし、これら固体潤滑材の第 2 相はサブミクロン程度の大きさでしか分散させることができず、そのため摩擦係数の低下には限界があった。

【0009】 又、特開平 11-43372 号公報には遊離炭素を 0.5 重量％以上 50 重量％未満含み、窒化ケイ素系結晶粒の平均短軸径が 0.5 μm 以下で、無潤滑下条件での摩擦係数が 0.2 以下を有する窒化ケイ素系セラミックスが提案されている。しかし、窒化ケイ素と遊離炭素の組み合わせは比摩耗量が 10⁻⁷ mm³/N と低く、摩耗量については未だ課題が残っている。

【0010】 本発明は、このような従来の事情に鑑み、室温から中低温域で優れた機械的特性を有すると共に、低い摩擦係数を有し耐摩耗性に優れた窒化ケイ素系焼結体を製造するに適した複合粉末及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

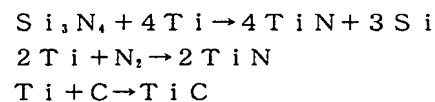
【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するた

め、本発明は、一次粒子の平均粒径がいずれも 30 nm 以下の窒化ケイ素、チタン系化合物及びグラファイト及び／又はカーボンと、これらの粒子の表面を覆っている少なくともアモルファスを含む相とからなる二次複合粒子粉末であることを特徴とする窒化ケイ素系複合粉末を提供するものである。上記においてアモルファス相はチタン、ケイ素及び一部がカーボンである。

【0012】一次粒子の平均粒径がいずれも 30 nm 以下の窒化ケイ素、チタン系化合物とグラファイト及び／又はカーボンは、互いに凝集して複合粉末を形成しているほか、その表面がチタン及び／又はケイ素のアモルファス金属さらには一部アモルファスのカーボンで覆われているために、通常非酸化物系のナノ粉末よりも表面酸化が抑制され、簡便に取扱うことができる。また、この凝集体である二次複合粒子粉末の平均粒径は 0.3 ~ 1.0 μm 程度であるため、従来の市販粉末と同様に取扱うことができる。ここでいうチタン系化合物は、窒化チタン、炭窒化チタン、炭化チタンのうち少なくとも 1 種以上である。

【0013】上記の窒化ケイ素系複合粉末の製造方法としては、市販の窒化ケイ素粉末に金属チタン粉末及びグラファイト粉末及び／又はカーボン粉末を添加して、窒素雰囲気中にて、室温 ~ 250℃ の温度で、10 ~ 300 G の高加速度で混合する。混合手段としては粉碎を伴う遊星ボールミルやアトライターを用いることが好ましい。なお、グラファイト、カーボンは粉末としてではなく、フェノール樹脂等として添加しても有効である。

【0014】かかる高加速度での混合により金属チタン及びグラファイトは下記の各反応を起こして、窒化ケイ素を微細化していくものと考えられる。



また一部には TiCN も生成する。

【0015】ここで、加速度を 10 ~ 300 G に限定する理由は、10 G 未満では均一な粉末の微細化が起こり難く、最終的に焼結体としたときの焼結体の結晶粒径が不均一になってしまうためである。また、混合時の加速度が 300 G を超えると、ポットやボールが摩耗することにより不純物が混入されるためである。

【0016】この高加速度で混合粉碎する際の温度としては、室温 ~ 250℃、より好ましくは 50℃ ~ 200℃ である。この温度領域において上記反応が促進され、短時間で目的とする二次複合粉末を得ることができる。混合時間については、0.5 時間未満では反応に伴う微細化が進行せず、50 時間を超えると不純物が混入するため、0.5 ~ 50 時間とすることが望ましい。なお、混合の際の加速度、温度、混合時間は、その作製したい粉末の条件により適宜制御することが必要である。

【0017】また上記の反応を起こすためには窒素雰囲

気が必要であり、その窒素雰囲気圧力は 0.05 ~ 1.0 MPa の範囲が好ましく、0.08 ~ 0.15 MPa の範囲がさらに好ましい。窒素雰囲気圧力が 0.05 MPa 未満では反応の制御が困難であり、また、1.0 MPa を超えると耐圧容器等の特殊な容器が必要となるので好ましくない。

【0018】金属チタンの添加量は特に制限はないが、5 重量% 未満の場合には反応する Ti の量が少な過ぎるために、窒化ケイ素を微細化することができない。また、金属チタン粉末の添加量が 60 重量% を超えると、反応する Ti の量が多くなり、焼結体に色ムラ等が発生するために好ましくない。したがって、金属チタン粉末の添加量は 5 ~ 60 重量% の範囲が好ましい。

【0019】また、グラファイト及び／又はカーボンの添加量は 0.5 ~ 20 重量% である。0.5 重量% 未満の場合には、焼結体とした時に十分な摩擦特性を得ることができない。さらに、混合時に粉末が容器の壁面に付着するが、その付着量が多くなり、粉末の回収率が低下する。グラファイト及び／又はカーボンの添加量が 20 重量% を超えると、焼結体とした時に緻密化がはかれず、材料特性が悪化する。

【0020】このような本発明の窒化ケイ素系複合粉末を用いて製造される窒化ケイ素系複合焼結体は、Si₃N₄、チタン系化合物、SiC、C が微細な粒径で制御された結晶構造をもっており、摩擦係数が低く、優れた高耐摩耗性を備えている。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0022】実施例 1

市販の平均粒径 0.5 μm の Si₃N₄ 粉末に、焼結助剤として 2.5 wt% の Y₂O₃ 粉末と 1 wt% の Al₂O₃ 粉末を加え、更に平均粒径 10 μm の金属 Ti 粉末を 40 wt%、平均粒径 5 μm のグラファイト粉末を 5 wt% 添加して、0.1 MPa の窒素雰囲気中において 50℃ の温度条件で、Si₃N₄ 製ボールを用いた遊星ボールミルにより加速度 150 G で 16 時間混合した。

【0023】得られた二次複合粒子粉末を XRD にて定性分析を行ったところ、Si₃N₄、TiN、TiC (TiCN) 及び C のブロードなピークを確認することができた。また、この二次複合粒子粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、各構成粒子の平均粒径はいずれも 30 nm 以下であり、それらの粒子はアモルファスの Ti と Si さらには一部が C で覆われている構造であることが分かった。なお、得られた二次複合粒子粉末の平均粒径は 0.3 μm であった。

【0024】次にこの本発明の窒化ケイ素複合粉末を用いて焼結体の製造を行った。前記二次複合粒子粉末をカーボンダイスに充填した後、放電プラズマ焼結体 (SPS) を用いて昇温速度 100℃/min、保持時間 5

分、1400℃で焼結した。得られた焼結体について、研削、ラッピング処理した後、ボールオンディスク試験機で耐摩耗特性を評価した。その結果、得られた焼結体は摩擦係数0.12と低い摩擦係数であり、比摩耗量が $5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}$ という高い耐摩耗性を示した。また、この焼結体を研磨した後、Arイオンエッチングで薄膜試験片を作製し、透過電子顕微鏡を用いて評価した結果、粒子は50nm以下と非常に微細な粒子が形成されていた。

【0025】比較例1

比較のために、遊星ボールミルに代えて、原料粉末を超音波混合した以外は上記の実施例1と同様にして複合粉末を作製し、その複合粉末を用いて同様に焼結した。得られた比較例1の焼結体中には数 μm の大きさのTiCN粒子が観察され、その摩擦係数も0.5程度と高く、比摩耗量も、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}$ の低耐摩耗性の材料が得られた。

【0026】実施例2及び比較例2

平均粒径0.5 μm の Si_3N_4 粉末に実施例1と同一の焼結助剤を加え、さらに10 μm のTiと平均粒径5 μm のグラファイト粉末を表1に示す如く加え、表2に示す雰囲気、温度、加速度、時間で実施例1と同様にして二次複合粒子を得た。得られた二次複合粒子についてXRDにて定性分析をしたところ、 Si_3N_4 、チタン系化合物(TiN、TiC、TiCN)、Cの平均粒径が表3に示すとおりであった。

【0027】

【表1】

表3

			Si_3N_4 粒径	C粒径	Ti系化合物
1	A	*	500	2000	none
2	A	*	100	none	1000
3	A		30	10	15
	B		25	10	15
	C	*	550	1000	1200
	D	*	50	20	40
	E		25	8	16
	F	*	400	100	80
	G		20	10	15
	H	*	500	150	200
4	A		30	12	20
5	A		25	9	16
6	A		25	10	10
7	A		20	10	15
8	A		20	10	15
9	A		20	7	15
10	A		20	15	18
11	A	*	15	15	40

*は比較例

単位(nm)

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、 Si_3N_4 を主成分とする微細なマトリックス中に、金属の窒化物を主成分とする微細な分散粒子を分散させ、その製造過程での原料及

表1

No.	Ti添加量 (重量%)	C添加量 (重量%)
1*	0	10
2*	5	0
3	5	10
4	5	20
5	15	2
6	15	15
7	15	5
8	15	15
9	50	5
10	50	10
11	70	10

*は比較例

【0028】

【表2】

表2

	雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (℃)	加速度 (G)	時間 (h)
A	N_2	0.1	50	75	15
B	N_2	0.1	室温	150	3
C*	N_2	0.1	50	2	20
D*	N_2	0.05	50	5	20
E	N_2	0.1	200	150	0.5
F	N_2	0.5	100	150	0.1
G	N_2	0.5	50	50	15
H*	Ar	0.1	50	50	15

*は比較例

【0029】

【表3】

びその混合粉碎方法を工夫し、通常のご扱いによっても容易に特性の優れた焼結体を得ることができる窒化ケイ素複合粉末を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G001 BA03 BA09 BA25 BA32 BA38
BA57 BA60 BA61 BB03 BB25
BB32 BB38 BB57 BB60 BC01
BC02 BC21
4G030 AA12 AA36 AA45 AA49 AA52
AA60 AA61 BA18 BA19 GA03
GA04 GA07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034584

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/626

C04B 35/584

C04B 35/628

(21)Application number : 2001-222813

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 24.07.2001

(72)Inventor : YOSHIMURA MASASHI

(54) SILICON NITRIDE-BASED COMPOSITE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride-based composite powder having good mechanical properties in the range from room temperature to a low-to-medium temperature, a low coefficient of friction and good abrasion resistance, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The silicon nitride-based composite powder is a secondary composite-particle powder comprising silicon nitride, a titanium-based compound, and a graphite and/or carbon, all having primary particles having an average particle diameter of 30 nm or less, wherein the surface of these particles are covered by a phase comprising at least titanium and/or silicon, and partly an amorphous phase of carbon. The method for producing the silicon nitride-based composite powder is characterized in mixing and grinding the silicon nitride powder, titanium metal powder, and graphite powder or carbon powder, at a temperature of from room temperature to 250° C and at an acceleration of 10-300 G.